

⑫ 公開特許公報(A)

平3-101228

⑤Int. Cl.⁵ 識別記号 庁内整理番号 ⑬公開 平成3年(1991)4月26日
 H 01 L 21/306 E 7454-5F
 C 08 J 7/14 CFG 8720-4F
 // C 08 L 79:04

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑭発明の名称 ポリイミド樹脂のエッチング法

⑯特 願 平1-317703

⑰出 願 平1(1989)12月8日

優先権主張 ⑱平1(1989)6月20日⑲日本(JP)⑳特願 平1-155612

㉑発 明 者 井 上 浩 大阪府枚方市中宮北町3番10号 宇部興産株式会社枚方研究所内

㉒発 明 者 高 林 誠 一 郎 山口県宇部市大字小串1978番の10 宇部興産株式会社宇部ケミカル工場内

㉓出 願 人 宇 部 興 産 株 式 会 社 山口県宇部市西本町1丁目12番32号

明 細 書

1. 発明の名称

ポリイミド樹脂のエッチング法

2. 特許請求の範囲

ビフェニルテトラカルボン酸類とフェニレンジアミン類および／またはジアミノジフェニルエーテル類とから得られた芳香族ポリイミドを、ヒドラジンヒドレート100重量部および水酸化カリウム5～120重量部からなるエッチング液によって、5～100℃の温度でエッチングすることを特徴とするポリイミド樹脂のエッチング法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

この発明は、アルカリに対して極めて耐久性を有する特定のビフェニルテトラカルボン酸系の芳香族ポリイミドを、特定のエッチング液で、エッチングする方法に係わる。

〔従来技術の説明〕

一般に、芳香族ポリイミドは、トランジスター、IC、LSIなどの多層配線板の層間絶縁膜、あ

るいは、パッシベーション膜として用いられており、その際に、微細なエッチング加工性が要求される。また、芳香族ポリイミドフィルムは、銅箔と積層されてフレキシブルプリント配線基板として使用されるが、この際にも、エッチング操作により穴を開ける加工を行う必要があることがあった。

従来、ピロメリット酸類と芳香族ジアミンとから得られた芳香族ポリイミドは、水酸化ナトリウム水溶液、ヒドラジンなどの強塩基水溶液などの種々のエッチング液を使用して、エッチングが行われていた。(例えば、特開昭53-49068号公報、特開昭53-49071号公報、特開昭57-208724号公報、特開昭55-160031号公報、特開昭58-108230号公報、アメリカ特許第4078096号明細書などを参照)

しかしながら、ビフェニルテトラカルボン酸類と芳香族ジアミンとから得られた芳香族ポリイミドは、ピロメリット酸類と芳香族ジアミンとから

得られた芳香族ポリイミドと比較して、耐薬品性、特に耐アルカリ性が高く、強アルカリ液によるエッチングを行うことが極めて困難であることが知られていた（特開昭56-118204号公報、特開昭64-16836号公報を参照）。

〔解決すべき問題点〕

この発明の目的は、耐アルカリ性の高いビフェニルテトラカルボン酸系の芳香族ポリイミドを、塩基性のエッチング液で効率よくエッチングすることができる方法を提供するものである。

〔問題点を解決する手段〕

この発明は、ビフェニルテトラカルボン酸類とフェニレンジアミン類および／またはジアミノジフェニルエーテル類とから得られた芳香族ポリイミドを、ヒドラジンヒドレート100重量部および水酸化カリウム5～120重量部、好ましくは10～110重量部からなるエッチング液によって、5～100℃、好ましくは10～90℃、さらに好ましくは20～80℃の温度でエッチングすることの特徴とするポリイミド樹脂のエッチン

グ法に関する。

この発明では、ポリイミドフィルムなどのエッチングの温度を適当に高くするに従って、エッチング速度が早くなるので、エッチング温度を40～80℃とすることが最も適当であるが、余りにエッチング温度を高くするとエッチング液が沸騰したり、分解したりすることがあるので好ましくない。

エッチング液中の水酸化カリウムの使用量が余りに少なくなり過ぎると、そのようなエッチング液でのエッチング速度が著しく低下し、工業的な生産性が悪化するので適当ではなく、また、水酸化カリウムの使用量が余りに多くなり過ぎると、エッチング液中から水酸化カリウムが析出してしまいうのでエッチング液が不均一となり適当ではない。

この発明において、水酸化カリウムの代わりに水酸化ナトリウムを使用すると、エッチング速度が低下するので適当ではない。

この発明においては、前記のエッチング液は、

メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコールなどの一価の低級アルコール、または、エチレングリコールなどの水酸基を有する化合物（一価又は二価アルコール類）、ジメチルエーテル、ジエチルエーテルなどの低級アルキルエーテル類、あるいは、水が、適当な割合（好ましくは、ヒドラジンヒドレート100重量部に対して10～150重量部の割合）で含有されていてもよい。

この発明において、エッチング条件は、エッチングに供される芳香族ポリイミドの種類、厚さ、形状などによって、それぞれ、適宜変えることができる。

この発明において使用される芳香族ポリイミドは、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸またはその酸無水物、2,3,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸またはその酸無水物などのビフェニルテトラカルボン酸類を主成分として（特に60モル%以上、さらに好ましくは70モル%以上の含有率で）含有する芳香族テトラカルボン酸成分と、*o*-、*m*-又は*p*-フェニレンジアミンなどのフ

ェニレンジアミン類および／または4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,3'-ジアミノジフェニルエーテルなどのジアミノジフェニルエーテル類を主成分として（特に、80モル%以上の含有率で）含有する芳香族ジアミン成分とから得られた芳香族ポリイミドであることが好ましい。

この発明においては、前記の芳香族ポリイミドとして、例えば、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸類を主成分とする芳香族テトラカルボン酸成分と、*p*-フェニレンジアミンおよび4,4'-ジアミノジフェニルエーテルを主として含有する芳香族ジアミン成分とを重合し、イミド化して得られた芳香族ポリイミドを好適に挙げることができる。

前記の芳香族テトラカルボン酸成分においては、ビフェニルテトラカルボン酸類と共に、例えば、ピロメリット酸類、ベンゾフェノンテトラカルボン酸類、ジフェニルエーテルテトラカルボン酸類などを併用することができる。

〔実施例〕

実施例 1

(ポリイミドフィルムの製造)

3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物とp-フェニレンジアミンとを等モル、N,N-ジメチルアセトアミド溶媒中、30℃で4時間重合して得られた芳香族ポリアミック酸溶液を、ガラス板上に均一な厚さに流延して薄膜を形成し、その薄膜を120℃で10分間加熱して、自己支持性フィルムを形成した。前記の自己支持性フィルムを200℃で10分間、そして、300℃で10分間、さらに、440℃で5分間加熱することによって、溶媒を除去すると共にポリマーをイミド化して、実質的に溶媒を含有していない、厚さ75μmの芳香族ポリイミドフィルムを製造した。(エッチング液の調製)

ヒドラジンヒドレート100重量部、および、水酸化カリウム112重量部を混合して、エッチング液を調製した。

(エッチング試験)

同様にしてエッチングを行い、そのエッチング速度を測定した。

第1表に、それらのエッチング速度を示す。

実施例 8

p-フェニレンジアミンの代わりに、4,4'-ジアミノジフェニルエーテルを使用したほかは、実施例1と同様にして、芳香族ポリイミドフィルムを製造した。

第1表に示す組成のエッチング液に、前述のようにして製造した芳香族ポリイミドフィルムを浸漬し、約25℃の室温で静置して、エッチング操作を50分間行い、そのエッチング速度を測定した。

第1表に、そのエッチング速度を示す。

実施例 9

3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物の代わりに、2,3,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物を使用したほかは、実施例1と同様にして、芳香族ポリイミドフィルムを製造した。

第1表に示す組成のエッチング液に、前述のよ

うにして製造した芳香族ポリイミドフィルムを浸漬し、約25℃の室温で静置してエッチングを50分間行い、そのエッチング速度を測定した。

第1表に、そのエッチング速度(μm)を示す。

実施例 2～5 および 比較例 1

エッチング液の組成を第1表に示すように変えたほかは、実施例1と同様にしてエッチングを行い、そのエッチング速度を測定した。

第1表に、それらのエッチング速度を示す。

実施例 6～7

エッチング液が、ヒドラジンヒドレート、水酸化カリウムおよびエタノールからなり、第1表に示す組成であるものに変えたほかは、実施例1と同様にしてエッチングを行い、そのエッチング速度を測定した。

第1表に、それらのエッチング速度を示す。

比較例 2～8

エッチング液を、第1表に示す成分および使用量である組成のものに変えたほかは、実施例1と

うにして製造した芳香族ポリイミドフィルムを浸漬し、約25℃の室温で静置して、エッチング操作を50分間行い、そのエッチング速度を測定した。

第1表に、そのエッチング速度を示す。

実施例 10

芳香族テトラカルボン酸成分として、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(0.5モル)およびピロメリット酸(0.5モル)を使用し、そして、芳香族ジアミン成分として、p-フェニレンジアミン(0.7モル)および4,4'-ジアミノジフェニルエーテル(0.3モル)を使用したほかは、実施例1と同様にして、芳香族ポリイミドフィルムを製造した。

第1表に示す組成のエッチング液に、前述のようにして製造した芳香族ポリイミドフィルムを浸漬し、約25℃の室温で静置して、エッチング操作を50分間行い、そのエッチング速度を測定した。

第1表に、そのエッチング速度を示す。

実施例11~14

(ポリイミドフィルムの製造)

芳香族ポリイミドフィルムの厚さが25 μ mになるように変えたほかは、実施例1と同様にして厚さ25 μ mの芳香族ポリイミドフィルムを製造した。

(エッチング液の調製)

ヒドラジンヒドレート100重量部および水酸化カリウム43重量部を混合して、エッチング液を調製した。

(エッチング試験)

前述の厚さ25 μ mの芳香族ポリイミドフィルムを前記のエッチング液に浸漬し、25℃、40℃、60℃または70℃の温度で、ポリイミドフィルムが完全に溶解する時間をそれぞれ測定した。その結果の溶解時間(分間)を第2表に示す。

第1表

	エッチング液の組成(重量部)					エッチング速度 厚さ(μ m) (25℃ 50分間)
	ヒドラジン ヒドレート	水酸化物 種類	使用量	他の添加物 種類	使用量	
実施例1	100	KOH	112	—	—	23
実施例2	100	KOH	56	—	—	52
実施例3	100	KOH	18.7	—	—	75以上
実施例4	100	KOH	10.7	—	—	47
実施例5	100	KOH	7.1	—	—	32
実施例6	100	KOH	112	エタノール	50	23
実施例7	100	KOH	56	エタノール	100	24
実施例8	100	KOH	18.7	—	—	75以上
実施例9	100	KOH	18.7	—	—	75以上
実施例10	100	KOH	18.7	—	—	75以上
比較例1	100	KOH	3.5	—	—	15
比較例2	100	NaOH	80	—	—	13
比較例3	100	NaOH	40	—	—	10
比較例4	—	KOH	56	CH ₃ NHNH ₂	46	0
比較例5	100	—	—	—	—	0
比較例6	—	NaOH	10	水	90	0
比較例7	100	—	—	エチレン ジアミン	100	0
比較例8	100	—	—	N-メチル ピロリドン	25	0

第2表

	エッチング 温度(℃)	エッチング液の組成(重量部)			エッチング速度 時間(秒) (フィルム厚さ: 25 μ m)
		ヒドラジン ヒドレート	水酸化物 種類	使用量	
実施例11	25	100	KOH	43.0	360
実施例12	40	100	KOH	43.0	300
実施例13	60	100	KOH	43.0	60
実施例14	70	100	KOH	43.0	30

(本発明の作用効果)

この発明のエッチング法によれば、高い耐アルカリ性を有するとされていたビフェニルテトラカルボン酸系の芳香族ポリイミドを、ヒドラジンヒドレートと水酸化カルシウムとからなり、特定の割合で含有するエッチング液で、容易に高いエッチング速度でエッチングすることができ、LSIなどの層間絶縁膜として使用されるポリイミドフィルムなどのエッチングを容易にすることができる。

特許出願人 宇部興産株式会社